

Szakmai zárójelentés

A téma címe: *Szilárd elektródok felületi energiája és a rajtuk lejátszódó elektródfolyamatok*

OTKA nyilvántartási szám: T 037588

Témavezető: Láng Győző

A kutatási feladatok megoldása során elért eredményeket, és az azokat tárgyaló közleményeket három csoportra oszthatjuk.

Az első csoportba (a) azok az elméleti eredményeink sorolhatóak, amelyek a szilárd elektródok felületi energetikájára vonatkozó új összefüggésekkel, illetve a korábbi publikációkban elkövetett hibákkal és tévedésekkel kapcsolatosak [pl. 1, 6, 17-18, 20, 22-26, 30].

A második csoportba (b) azok a főleg kísérleti eredmények tartoznak, amelyek a szilárd elektródok felületi energiájának tanulmányozásához (és úgy általában felületi elektrokémiai vizsgálatok céljára) alkalmasnak tartott elektrokémiai rendszerek tulajdonságaira vonatkoznak, különös tekintettel az alapelektrolitként elterjedten használt perklórsav illetve perklorátsók stabilitására [pl. 2-6, 14-17, 21, 29].

Az eredmények harmadik csoportját (c) azok a közlemények foglalják össze, amelyek a szilárd elektródok felületi feszültségének elektródpotenciáltól függő megváltozására, illetve a hozzá közvetlenül kapcsolódó mennyiségekre vonatkozó mérések eredményeit tárgyalják [pl. 2, 7-13, 19, 27-29].

A három témakörben végzett munkát az alábbiakban foglaltam össze:

a) Elemeztük a témához kapcsolódó szakirodalmat, összegyűjtöttük a szilárd elektródok felületi feszültség meghatározására a szakirodalomban javasolt kísérleti módszerekkel kapcsolatos problémákat. Megmutattuk, hogy a használt módszerek egy részénél az eredmények megbízhatóságával kapcsolatban súlyos kétségek merülnek fel. A korábban megfigyelt „szokatlan” jelenségek egy része egyértelműen a kísérleti módszer alkalmatlanságára vezethető vissza.

Részletesen elemeztük, hogy milyen súlyos hibák forrása lehet az elektrokémiai “bending beam” módszer alkalmazása során annak, hogy a beérkező fénysugár nem 90 fokos beesési szöggel érkezik az optikai ablakhoz. Megmutattuk, hogy kedvezőtlen esetben a hiba

akár 50%-nál is nagyobb lehet. Ismételten felhívtuk a figyelmet arra a gyakran negligált tényre, hogy a fénytörés hatása még akkor sem hanyagolható el, ha az elektrokémiai cellába a fénysugár 90°-os szög alatt érkezik, hiszen a visszavert (kilépő) sugár beesési szöge az optikai ablaknál a merőlegetől eltér.

Részletesen elemeztük azokat a hibákat is, amelyek nem a optikai, hanem tisztán “elektrokémiai” eredetűek.

Hozzászóltunk az elektroszorpcióval kapcsolatos szakirodalomban található egyes fogalmakkal kapcsolatban kibontakozó vitához. Felhívtuk a figyelmet arra, hogy a széles körben elterjedten használt „elektroszorpciós vegyérték” definíciója nem csak termodinamikai szempontból elfogadhatatlan, hanem az elektromosságtan alapvető törvényeivel is ellentmondásban van. Rámutattunk arra, hogy ha egy rendszerben az ionadszorpció formális töltésszáma eltér az ion oldatbeli töltésszámától, akkor az egyértelműen az adszorpció komplex mechanizmusára utal.

Megmutattuk, hogy a cellán átfolyó áram integrálásával kapott töltés értéke ionok koadszorpciója esetén alkalmatlan arra, hogy belőle az egyes ionok mennyiségére vonatkozóan bármiféle következtetést levonhassunk. Az ilyen eljárás a pásztázó alagútmikroszkópiás eredmények értelmezésénél is súlyos félreértésekre adhat alkalmat.

Kritikai elemzésnek vetettük alá a fémek oldódásának és leválásának leírására javasolt azon reakciósémákat, amelyek mérhető árammal járó elektrokémiai reakciókat feltételeznek adszorbeált köztitermékek között. Megmutattuk, hogy ezek a “reakciómechanizmusok” rengeteg félreértés alapjául szolgálnak, és távol vannak a fizikai realitástól. Külön felhívtuk a figyelmet arra, hogy amennyiben a ciklikus voltammetriás módszert elektrokémiai kvarc-kristály nanomérleggel (EQCM) történő mérésekkel kombinálják, akkor az anionadszorpció nem hagyható figyelmen kívül, és az eredmények magyarázatához nincs szükség olyan misztikus “fázis” feltételezésére, amelyik sem az oldathoz, sem az elektródfémhez nem tartozik, és amit a szakirodalomban bizonyos mérési eredmények értelmezéséhez spekulatív úton bevezettek.

b) Megvizsgáltunk néhány, a szilárd elektródok felületi energiájának vizsgálatára alkalmasnak tűnő modellrendszert, különös tekintettel az alapelektrolitként elterjedten használt perklórsav, illetve perklorátionok stabilitására.

Az összegyűjtött irodalmi adatok, illetve kísérleteink alapján megmutattuk, hogy a perklorátionokat számos fém jelenlétében kloridionok képződése mellett redukálódnak, és a kloridionok specifikus adszorpciója jelentős mértékben befolyásolja a kísérletek eredményeit.

Kísérleti szempontból különösen fontosak a platinára vonatkozó eredmények, mivel e megfigyelések fényében értelmezhetővé válik néhány korábbi, nehezen értelmezhető kísérleti adat is. A kutatómunka során kiderült, hogy a perklorátok stabilitásának kérdése nem csak az elektrokémikusok számára igen fontos, hanem komoly környezetvédelmi vonatkozásai is vannak. Az Egyesült Államokban pl. komoly problémát jelent egyes területeken a talajvíz, a felszíni vizek, és úgy általában az ivóvízbázis perklorátokkal való szennyezettsége. A perklorátok sok helyen az élelmiszerekben is kimutathatóak. Élettani hatásukat tekintve veszélyt jelentenek az újszülöttekre és a gyerekekre, mivel a pajzsmirigybe is beépülve fejlődési rendellenességeket okoznak. Egyes kutatások szerint a csontvelőt károsító hatásuk is van. Nem véletlen tehát, hogy komoly erőfeszítéseket tesznek a környezet perklorátmentesítésére. Kísérleti eredményeink arra utalnak, hogy elektrokémiai módszerek is hatékonyak alkalmazhatóak lehetnek a perklorátszennyezés felszámolásában.

A perklorátionok redukciójának egy rendkívül érdekes következményét sikerült kimutatnunk a nikkelen kialakuló passzív filmek elektrokémiai és mechanikai tulajdonságainak vizsgálata során. Radioaktív nyomjelzéses mérésekből régóta ismeretes volt, hogy a kloridionok – és általában a halogenidionok – beépülnek a nikkel felületén kialakuló passzív filmbe. A felületi feszültség-mérések arra utalnak, hogy a film mechanikai sajátságait is jelentősen befolyásolhatják, ui. a nyomnyi mennyiségben jelen levő kloridionok hatására a felületi feszültség-elektrodpotenciál görbék alakja jelentősen módosul. A változások jellege alapján arra lehet következtetni, hogy a kloridionok valamiképpen egy rendezettebb struktúra kialakulását segítik elő a filmben. Az eredmények alapján az is megállapítható, hogy mindehhez elegendő a nikkel jelenlétében bekövetkező perklorátredukció során képződő kloridionok mennyisége is, tehát a közhiedelemmel ellentétben a perklorátos közegben végzett elektrokémiai vizsgálatok során valójában nem a rendszer „adszorpció befolyásától mentes” viselkedéséről kapunk információkat, hanem sokkal inkább a redukció során képződő kloridionoknak a rendszer viselkedését befolyásoló hatásáról.

„A kémia újabb eredményei” sorozatban megjelent „Perklorátszennyezés” című közleményünket 2005-ben az Akadémiai Kiadó nívódíjra méltónak találta.

Az módosított elektródok vizsgálatára kidolgozott mérési módszert ionszelektív rétegek vizsgálatára is alkalmaztuk: elektrokémiai impedanciaméréseket végeztünk olyan rendszereken, amelyekben a csapadék leválása meghatározott minták képződése közben történik.

c) A kutatási projekt talán legfontosabb eredményeit e területen értük el egy elektrokémiai “bending beam” mérőrendszer felépítésével. A pályázati támogatás felhasználásával beszerez-

tük az elektrokémiai „bending beam” mérőrendszer felépítéséhez szükséges eszközöket (PSD, interfész, lézer fényforrás tápegységgel, számítógépek és egyéb számítástechnikai eszközök), elkészítettük, illetve elkészítettük a berendezéshez szükséges optikai pad elemeit és az elektrokémiai cellákat. A nemesfémeket tartalmazó elektródokon végzett vizsgálatokhoz szükséges speciális üvegből készült, az egyik oldalon fémmel bevont szalagokat Masahiro Seo professzortól (Hokkaido University, Sapporo, Japán) kaptuk. A mérőrendszerhez szükséges szoftverek nagy része elkészült, a hardverelemek egy részét megvásároltuk. Egy adatgyűjtő kártyát és egy GPIB interfészt a National Instruments Europe kft.-től kaptunk kölcsön, a kapcsolódó speciális kábeleket és csatlakozókat pedig igen jutányos áron bocsátották a rendelkezésünkre. A kísérleti berendezést összeállítottuk, teszteltük, és segítségével nagyszámú sikeres mérést hajtottunk végre. A kísérleti munkában és a szoftverek megírásában diákkörös hallgatók nagyon hasznos munkát végeztek.

Az elektródpotenciál függvényében meghatároztuk néhány polimerfilmmel módosított nemesfém elektród impedanciáját, illetve a felületi feszültség változását. Adott elektrolitoldattal érintkező poly-(o-fenilén-diamin) rétegekkel borított arany és platina esetében meghatározott felületi feszültség vs. elektródpotenciál görbék gyakorlatilag egybeestek az ugyanazon elektrolitoldatban “tisztá” (borítatlan) platina és arany vizsgálatok kapott görbékkel. Megállapítottuk, hogy az aranyon és platinán megfigyelhető oxigénadszorpció, illetve a platinán bekövetkező hidrogénadszorpció tanulmányozására kidolgozott szerkezeti modell („brush model”) alapján levonható következtetések összhangban vannak az ilyen rendszerekben mérhető felületi feszültség változásokkal. Hasonló vizsgálatok, amelyek PEDOT filmmel módosított elektródok tulajdonságainak felderítését célozzák, jelenleg is folyamatban vannak.

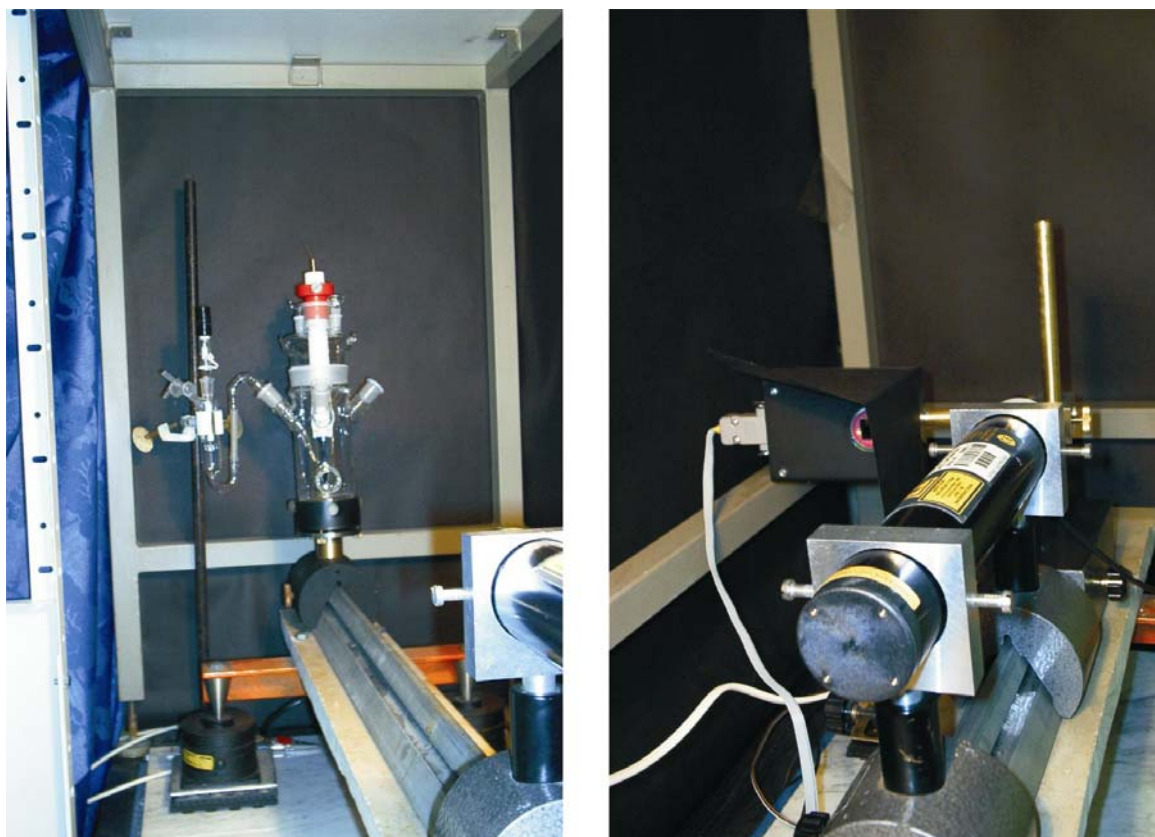
Az elektrokémiai rendszerekben bekövetkező oszcillációs jelenségek már régóta ismertek, és számos közlemény foglalkozott velük. Tipikus példa ezekre az elektródpotenciál kis-méretű szerves molekulák savas közegben, platinán történő galvanosztatis oxidációja során megfigyelhető oszcillációja. Az ilyen rendszerekben működő elektródok felületi energiájára vonatkozóan viszont korábban gyakorlatilag semmilyen közvetlen információ nem állt rendelkezésünkre. A hangyasav perklórsavas közegben, platinán bekövetkező galvanosztatis oxidációja során korábban a világon először sikerült kísérletileg bizonyítanunk a deformáció és az elektródpotenciál szimultán oszcillációját. Most a potenciál, a felületi tömeg és a felületi energia egyidejű oszcillációját egy elektrokémiai kvarckristály mikromérleggel kombinált Kösters interferométer segítségével is sikerült kimutatnunk. Megállapítottuk, hogy mind a „bending beam” technika, mind a Kösters interferometria olyan módszer, amelynek segítségével valóban lehetőségünk van az elektródok felületi energiaváltozásának folyamatos köve-

tésére, ezért kiválóan alkalmazhatóak az elektrokémiai oszcillációs jelenségek mélyebb megértését célzó kísérletekhez. További ilyen irányú kísérletek folyamatban vannak.

A „bending beam” módszerrel és a Kösters-féle interferométerrel mért felületi energiaváltozás – potenciál adatokat összehasonlítva megállapítottuk, hogy a Stoney-egyenletben használt állandó értéke bizonyos esetekben eltérhet az elméletileg számítottól.

További vizsgálatokat végeztünk a kétfázisú ternér rendszerek egyensúlyi fázisaiban végbemenő oxigénredukció kinetikájával kapcsolatban, illetve a nikkel felületén savas közegben kialakuló felületi rétegekben kialakuló feszültség meghatározására.

Az alábbi fényképeken az elektrokémiai bending beam mérőrendszer, illetve az elektrokémia Kösters-interferométer látható.



1. ábra

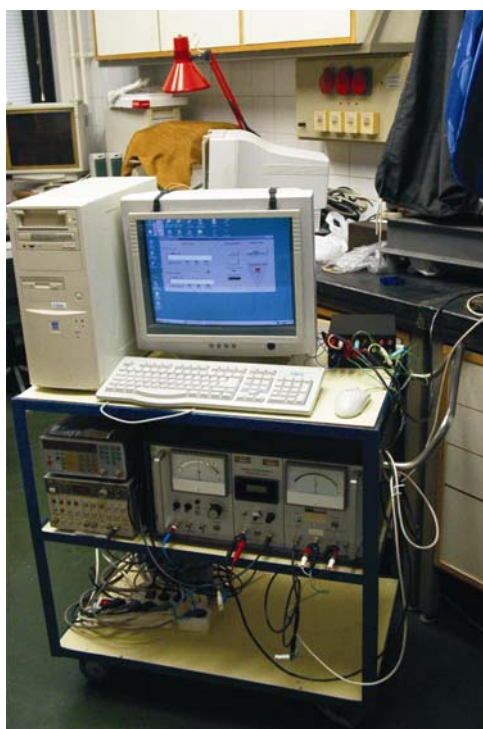
Az elektrokémiai bending-beam mérőrendszer egyes részei.

A jobb oldali képen az elektrokémiai cella látható a lézer fényforrás irányából nézve. A bal oldali képen a fényforrás, illetve mellette, kissé takarva, a pozícióérzékeny detektor látható. A berendezést két márványlapra szereltük, amelyek speciális rezgésmentesítő elemeken állnak.



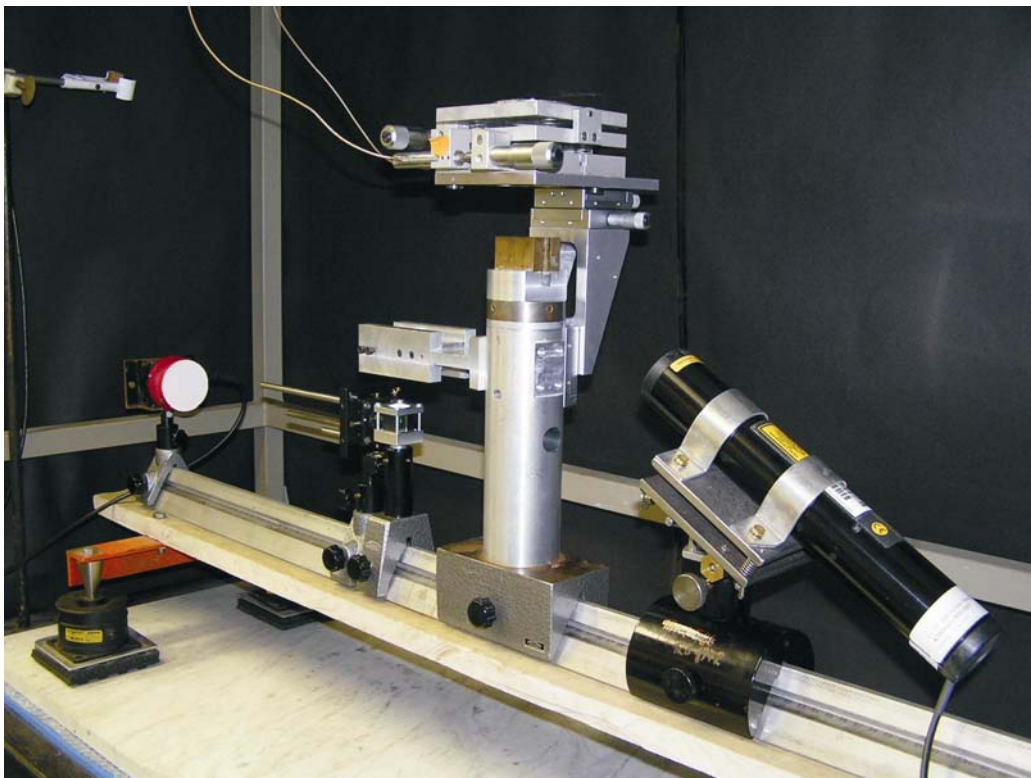
2.ábra

A kísérletek egy részéhez használt cella
(Időközben elkészült a cella termosztálható változata is.)



3.ábra

A mérőrendszerhez használt potenciosztát, függvénygenerátor, frekvenciaszámláló és számítógép



4. ábra
Az elektrokémiai Kösters-interferométer fényképe.